

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-057589

(43)Date of publication of application : 12.03.1988

(51)Int.Cl.

C07D493/04

(21)Application number : 61-201378

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC  
KUROSAKI JUICHI

(22)Date of filing : 29.08.1986

(72)Inventor : YAMADA MASAO  
KUROSAKI JUICHI  
MATSUMOTO TOSHIHIKO

## (54) BICYCLO(2.2.1)HEPTANE-2,3,5,6-TETRACARBOXYLIC ACID DIANHYDRIDE AND PRODUCTION THEREOF

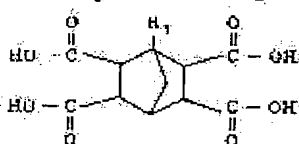
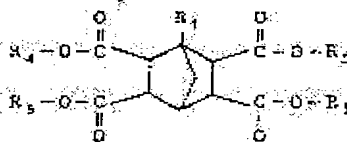
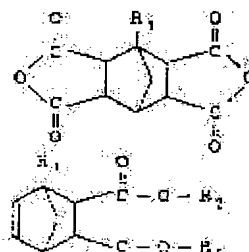
## (57)Abstract:

NEW MATERIAL: A compound expressed by formula I (R1 is H or lower alkyl).

EXAMPLE: 1-Methylbicyclo[2.2.1]heptane-2endo,3endo,5exo,6exo-tetracarboxylic acid dianhydride.

USE: A raw material for heat-resistant resins such as polyamide acid, polyimide, etc.

PREPARATION: Bicyclo[2.2.1]hepto-5-ene-2,3-dicarboxylic acid diesters expressed by formula II (R2 and R3 are alkyl, cycloalkyl, alkenyl, etc.) are reacted with an alcohol and carbon monoxide in the presence of Pd catalyst and an oxidizing agent to give bicyclo[2.2.1]-heptane-2,3,5,6-tetracarboxylic acid tetraesters expressed by formula III (R4 and R5 are alkyl, cycloalkyl, aralkyl, etc.), which are then hydrolyzed to provide bicyclo[2.2.1]heptane-2,3,5,6-tetracarboxylic acids expressed by formula IV. The resultant compounds expressed by formula IV are further subjected to dehydrocyclization reaction.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-57589

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 07 D 493/04

識別記号  
1 0 1

庁内整理番号  
A-8615-4C

⑭ 公開 昭和63年(1988)3月12日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 ビシクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸2無水物類およびその製法

⑯ 特 願 昭61-201378

⑰ 出 願 昭61(1986)8月29日

特許法第30条第1項適用 昭和61年3月1日 社団法人高分子学会発行の「学生会員研究報告会:修士論文発表会」に於いて講演要旨集をもって発表

⑱ 発明者 山田 雅生 東京都世田谷区桜3-14-6  
⑱ 発明者 黒崎 寿一 東京都国分寺市富士本1-26-12  
⑱ 発明者 松本 利彦 神奈川県厚木市田村町4-13 紀ハイツ103号  
⑲ 出願人 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
⑲ 出願人 黒崎 寿一 東京都国分寺市富士本1-26-12  
⑳ 代理人 弁理士 高橋 勝利

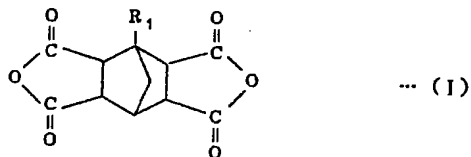
明 細 書

1. 発明の名称

ビシクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸2無水物類およびその製法

2. 特許請求の範囲

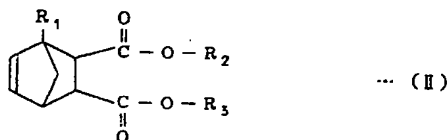
1. 一般式



(但し、式中のR<sub>1</sub>は、水素原子又は低級アルキル基を表わす。)

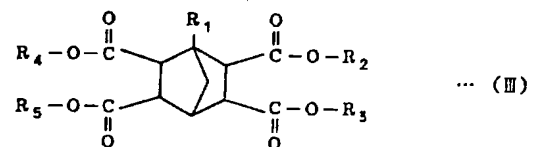
で示されるビシクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸2無水物類。

2. 一般式



(但し、式中のR<sub>1</sub>は、水素原子又は低級アルキル基、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は、同一又は異なってもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基又はアラルキル基を表わし、かつビシクロ環の2位、3位-のアルコキシカルボニル基はendo, endo-又はexo, exo-の立体構造を有する。)

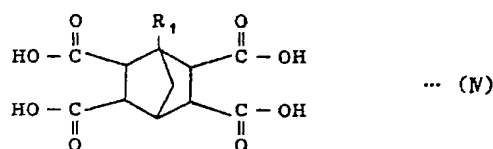
で示されるビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸ジエステル類をパラジウム触媒、酸化剤の存在下、アルコールおよび一酸化炭素と反応させ、一般式



(但し、式中のR<sub>1</sub>は前記と同じであり、R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は、それぞれ同一又は異っていてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基又はアラルキル基を表わし、かつビシクロ環の2位、3位-および5位、6位-のアルコキシ

カルボニル基は *endo* , *endo* - 又は *exo* , *exo* - の立体構造を有する。)

で示されるビシクロ [ 2.2.1 ] ヘプタン-2,3,5,6 - テトラカルボン酸テトラエステル類とし、次いでこれを加水分解して、一般式



(但し、式中の  $R_1$  は前記と同じであり、かつビシクロ環の 2 位 , 3 位 - および 5 位 , 6 位 - の ~~カルボニル~~カルボニル基は *endo* , *endo* - 又は *exo* , *exo* - の立体構造を有する。)

で示されるビシクロ [ 2.2.1 ] ヘプタン-2,3,5,6 - テトラカルボン酸類を得、更にこれを脱水閉環反応させることを特徴とする、一般式

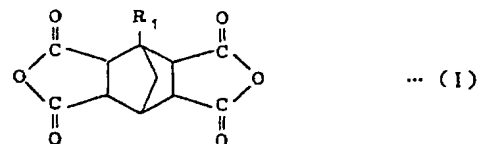
テトラカルボン酸 2 無水物類 ; および 5 - ( 2,5 - ジオキソテトラヒドロ - 3 - フラニル ) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1,2 - ジカルボン酸無水物 ( 特開昭 55 - 36406 号公報 )、プタニテトラカルボン酸 2 無水物等の脂肪族系テトラカルボン酸 2 無水物類が挙げられる。

「発明が解決しようとする問題点」

しかし、芳香族系テトラカルボン酸 2 無水物類を原料として得られる芳香族ポリイミド樹脂は耐熱性に優れるものの、溶剤に不溶性であったり、溶剤に溶解する場合でもクロルフェノールの様な毒性の強い溶剤に限定され、それらを使用するさいには作業性に問題がある上、コスト的にも高価であるためにその使用は限定されているというのが実情である。

一方、脂肪族系テトラカルボン酸 2 無水物類を原料として得られる脂肪族ポリイミド樹脂は、溶剤溶解性に優れるものの、芳香族ポリイミド樹脂と比較して耐熱性が劣り、実用上問題がある。

したがって、テトラカルボン酸 2 無水物類を使



(但し、式中の  $R_1$  は前記と同じ。)

で示されるビシクロ [ 2.2.1 ] ヘプタン-2,3,5,6 - テトラカルボン酸 2 無水物類の製法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 「産業上の利用分野」

本発明は、新規にして有用なるビシクロ [ 2.2.1 ] ヘプタン - 2,3,5,6 - テトラカルボン酸 2 無水物類およびその製法に関する。

#### 「従来の技術」

一般にテトラカルボン酸 2 無水物類は、耐熱性に優るポリイミド樹脂の原料として有用である。

従来より汎用されているテトラカルボン酸 2 無水物類の例としては、ピロメリット酸 2 無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸 2 無水物、ビフェニルテトラカルボン酸 2 無水物等の芳香族系の

用するポリイミドにおいて、従来の芳香族系テトラカルボン酸 2 無水物類に比べて、各種溶剤に対する溶解性の良好な、しかも従来の脂肪族系テトラカルボン酸 2 無水物類に比べて耐熱性に優れるポリイミドが得られる新規なテトラカルボン酸 2 無水物類の出現が望まれている。

その一つとしてメチルビシクロオクテンテトラカルボン酸 2 無水物 ( 特開昭 60 - 61579 号公報、特開昭 60 - 61582 号公報 ) があり、これは低融点で、かつ溶剤溶解性に優れるが、耐熱性に関してはいまいち芳香族系テトラカルボン酸 2 無水物類に及ばないという欠点がある。

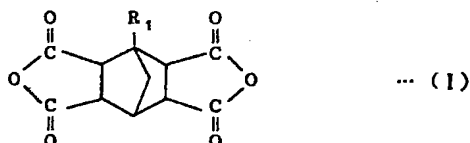
#### 「問題点を解決するための手段」

本発明者等は、この様な状況に鑑み、鋭意検討した結果、下記一般式 (I) で示される新規なテトラカルボン酸 2 無水物類が、従来のテトラカルボン酸 2 無水物類にない、各種溶剤に対する溶解性が良好で、かつ耐熱性にも優れるポリイミドを与えること、および特定の不飽和ビシクロジカルボン酸ジエステルをパラジウム触媒、酸化剤の存在

下、アルコールおよび一酸化炭素と反応させてテトラエステルとし、続いてこれを加水分解して対応するテトラカルボン酸を得、これを脱水することにより下記一般式(I)で示される新規なテトラカルボン酸2無水物類が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、

#### 1. 一般式



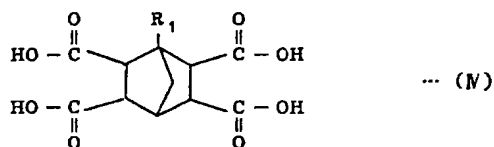
(但し、式中の  $R_1$  は、水素原子又は低級アルキル基を表わす。)

で示されるビシクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸2無水物類、および

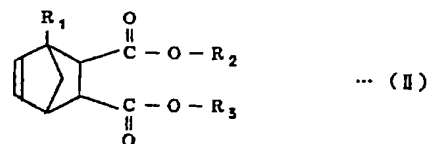
#### 2. 一般式

(但し、式中の  $R_1$  は前記と同じであり、 $R_2, R_3, R_4$  および  $R_5$  は、それぞれ同一又は異っていても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基又はアラルキル基を表わし、かつビシクロ環の2位、3位-および5位、6位-のアルコキシカルボニル基は *endo*, *endo* - 又は *exo*, *exo* - の立体構造を有する。)

で示されるビシクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸テトラエステル類とし、次いでこれを加水分解して、一般式

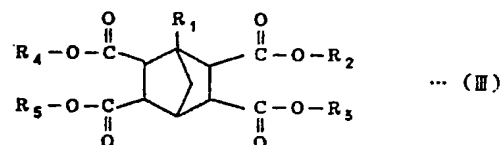


(但し、式中の  $R_1$  は前記と同じであり、かつビシクロ環の2位、3位-および5位、6位-の ~~アルコキシカルボニル~~ 基は *endo*, *endo* - 又は *exo*, *exo* - の立体構造を有する。)で示されるビシクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2,3,5,6-テトラカルボ

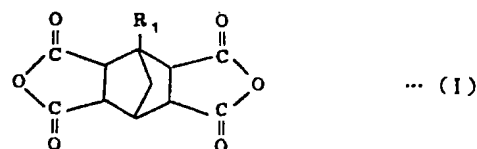


(但し、式中の  $R_1$  は、水素原子又は低級アルキル基、 $R_2$  および  $R_3$  は、同一又は異なってもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基又はアラルキル基を表わし、かつビシクロ環の2位、3位-のアルコキシカルボニル基は *endo*, *endo* - 又は *exo*, *exo* - の立体構造を有する。)

で示されるビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸ジエステル類をパラジウム触媒、酸化剤の存在下、アルコールおよび一酸化炭素と反応させ、一般式



ン酸類を得、更にこれを脱水閉環反応させることを特徴とする、一般式



(但し、式中の  $R_1$  は前記と同じ。)

で示されるビシクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸2無水物類の製法を提供するものである。

本発明で用いる一般式(II)で示されるビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸ジエステル類〔以下、一般式(II)のジエステル類と称す。〕としては、例えばビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸ジメチル、ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸ジエチル、ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸ジブチル、ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカル

ボン酸ジシクロヘキシル、ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸ジフェニル1-メチル-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸ジメチル、1-メチル-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸ジエチル、1-メチル-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸ジブチル、1-メチル-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸ジシクロヘキシル、1-メチル-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸ジフェニル等が挙げられるが、なかでもビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸ジメチル、ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸ジエチル、1-メチル-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸ジメチル、1-メチル-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸ジエチルが好ましい。

上記一般式(Ⅱ)のジエステル類のテトラエステ

テトラエステル化に用いるアルコールとしては、例えばアルキルアルコール、シクロアルキルアルコール、アルケニルアルコール、アラルキルアルコール等がある。具体的にはメタノール、エタノール、ブタノール、アシルアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等が挙げられ、一種又は二種以上混合して用いる。

これらアルコールは、理論量以上に加えてそのまま溶媒とすることもできる。さらに、n-ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ペンタンなどの炭化水素系溶剤を溶媒として用いることもできる。

さらに、一酸化炭素は高純度である必要はなく、本反応に不活性であるガスが混合されていてもよい。また、圧力は特に制限はないが、常圧から15 kg/cm<sup>2</sup>が好ましい。

テトラエステル化の反応温度は、常温～60℃が好ましく、高温で反応を行うと収量がおちる傾向がある。反応時間は15分から24時間程度で行うのが適当である。

ル化に用いるパラジウム触媒としては、無機酸塩、有機酸塩、担体付パラジウム等が使用でき、具体的には塩化パラジウム、硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、酢酸パラジウム、プロピオン酸パラジウム、パラジウム炭素、パラジウムアルミナ、およびパラジウム黒等が挙げられ、一般式(Ⅱ)のジエステル類に対し0.01～0.1倍モルの範囲で用いると好ましい。

なお、この反応ではPd<sup>2+</sup>がPd<sup>0</sup>に還元されるため、これをPd<sup>2+</sup>にする酸化剤として銅化合物あるいは鉄化合物等の使用が必要である。具体的には、塩化第二銅、硝酸第二銅、硫酸第二銅、酢酸第二銅、塩化第二鉄、硝酸第二鉄、硫酸第二鉄、酢酸第二鉄等が挙げられる。その使用量は一般式(Ⅱ)のジエステル類に対して2倍モル必要である。

また反応中、酸化剤等から酸が副生するため塩基の添加によって除去することもできる。かかる塩基としては、酢酸ナトリウム、プロピオン酸ナトリウム、酪酸ナトリウム等の脂肪酸塩が好ましい。

反応終了後は、蒸留あるいは昇華等の操作により、前記一般式(Ⅲ)で示されるビシクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸テトラエステル類〔以下、一般式(Ⅲ)のテトラエステル類と称す。〕を高収率で得ることができる。

次いで、この一般式(Ⅲ)のテトラエステル類を酸触媒又は塩基触媒にて加水分解して、前記一般式(N)で示されるビシクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸類〔以下、一般式(N)のテトラカルボン酸類と称す。〕を製造する。かかる酸触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸等の鉱酸、塩基触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリが好ましい。この製造法において特に塩基触媒を使用した場合は、カルボン酸塩となるため、酸を加えカルボン酸とする必要がある。また触媒水溶液を用いて製造を行った場合に触媒水溶液に対する一般式(Ⅲ)のテトラエステル類の溶解性が悪いときは、エタノール、プロパノール等のアルコールの添加が好ましい。

次いでこの一般式(N)のテトラカルボン酸を加熱することにより、あるいは脱水剤を用いて脱水閉環せしめることにより、目的とする前記一般式(I)で示されるピシクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸2無水物類〔以下、一般式(I)のテトラカルボン酸2無水物類と称す。〕が得られる。この脱水閉環反応は、一般式(N)のテトラカルボン酸類を固体のまま、あるいは溶剤に溶かした溶液として加熱することにより行うことができる。反応温度は100~250℃、好ましくは180~220℃の範囲である。

溶液として脱水閉環反応を行う場合、生成する水の除去を容易にするために一般式(N)のテトラカルボン酸類溶液用溶剤の一部に水との共沸が可能で、しかも反応系外において水との分離が容易なキシレンなどの炭化水素系溶剤を併用するのが望ましい。

他方、脱水剤を用いて一般式(I)のテトラカルボン酸2無水物類を製造することもできるが、かかる脱水剤として酸無水物があるが、代表的なも

のには無水酢酸、無水プロピオン酸などが挙げられる。

かくして得られる一般式(I)のテトラカルボン酸2無水物類は、固体のまま加熱して脱水閉環反応を行なって得た場合を除いて、常圧ないしは減圧下に加熱して、脱水剤および脱水により生成した水や溶剤等を留出させて、乾燥を行えば、目的とする一般式(I)のテトラカルボン酸2無水物類を得ることができる。さらにアセトニトリル等の溶剤を用いて再結晶あるいは、減圧下にて昇華させることにより精製することもできる。

#### 「発明の効果」

本発明の一般式(I)のテトラカルボン酸2無水物類は、ポリアミド酸もしくはポリイミド等の耐熱性樹脂の原料に有用である。

事実、本発明の一般式(I)のテトラカルボン酸2無水物類とジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホンなどの芳香族ジアミンとを、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトア

ミド、N-メチルピロリドン等の溶媒中で反応させて得られるポリアミド酸を加熱、あるいは無水プロピオン酸、無水酢酸等の酸無水物により脱水閉環して作られるポリイミドは、公知の芳香族系テトラカルボン酸2無水物類から得られるポリイミドと異なり、溶剤可溶性であり、また熱重量分析からみた耐熱性については、従来公知の脂肪族系テトラカルボン酸2無水物類から作られるポリイミドには見られない高い熱分解開始温度を示した。かくして得られたポリイミドは、フレキシブル配線基板、耐熱絶縁テープとして使用されるポリイミドフィルム材料として用いる事ができ、また、電線エナメル、半導体の保護コーティング、液晶配向膜の材料等に用いる事ができる。

#### 「実施例」

以下に実施例、応用例および比較応用例を示して本発明を更に具体的に説明する。尚、例中の部および％はすべて重量基準である(ただし、引張り伸び率は除く)。

#### 実施例1

ピシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2endo, 3endo-ジカルボン酸ジメチル21.0g(0.100モル)、塩化第二銅26.9g(0.200モル)、塩化パラジウム0.05g(0.00028モル)、メタノール158.0gを反応容器に仕込み、一酸化炭素を導入しながらはげしく撹拌して1時間反応させた後、系内から一酸化炭素を除き、反応液を濾過、濃縮後、反応生成物をクロロホルム100mlに溶解し、次いで水で洗浄した。更にこのクロロホルム層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した後、濃縮し、n-ヘキサンで再沈殿させた。沈殿物を水/エタノール(1:1)の水酸化カリウム10%溶液40mlに加え、2時間遊流し、さらにエタノールを除去した後、塩酸にて酸性とし、次いで20mlのエーテルで3回抽出を行なった後、硫酸ナトリウムで脱水し、さらにエーテルを除去した後、無水酢酸150gを加え2時間遊流した。次いで反応溶液を濃縮してピシクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2endo, 3endo, 5exo, 6exo-テトラ

カルボン酸 2 無水物 1 6.5 g (収率 70%) を得た。

#### 実施例 2

ビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2endo, 3endo-ジカルボン酸ジメチル 2 1.0 g (0.100 モル) の代わりに、ビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2exo, 3exo-ジカルボン酸ジメチル 2 1.0 g (0.100 モル) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、ビスクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2exo, 3exo, 5exo, 6exo-テトラカルボン酸 2 無水物 1 7.3 g (収率 73%) を得た。

#### 実施例 3

ビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2endo, 3endo-ジカルボン酸ジメチル 2 1.0 g (0.100 モル) の代わりに、1-メチルビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2endo, 3endo-ジカルボン酸ジメチル 2 2.4 g (0.100 モル) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、1-メチルビスクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2endo, 3endo, 5exo, 6exo-テトラカルボン酸 2 無水物 1 7.0 g (収率

#### 実施例 6

ビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2endo, 3endo-ジカルボン酸ジメチル 2 1.0 g (0.100 モル) の代わりに、ビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2endo, 3endo-ジカルボン酸ジシクロヘキシル 3 4.6 g (0.100 モル) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、ビスクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2endo, 3endo, 5exo, 6exo-テトラカルボン酸 2 無水物 1 5.1 g (収率 64%) を得た。

#### 実施例 7

ビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2endo, 3endo-ジカルボン酸ジメチル 2 1.0 g (0.100 モル) の代わりに、ビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2endo, 3endo-ジカルボン酸ジフェニル 3 3.4 g (0.100 モル) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、ビスクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2endo, 3endo, 5exo, 6exo-テトラカルボン酸 2 無水物 1 4.2 g (収率 60%) を得た。

68%) を得た。

#### 実施例 4

ビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2endo, 3endo-ジカルボン酸ジメチル 2 1.0 g (0.100 モル) の代わりに、1-メチルビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2exo, 3exo-ジカルボン酸ジメチル 2 2.4 g (0.100 モル) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、1-メチルビスクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2exo, 3exo, 5exo, 6exo-テトラカルボン酸 2 無水物 1 6.6 g (収率 66%) を得た。

#### 実施例 5

ビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2endo, 3endo-ジカルボン酸ジメチル 2 1.0 g (0.100 モル) の代わりに、ビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2endo, 3endo-ジカルボン酸ジアリル 2 6.2 g (0.100 モル) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、ビスクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2endo, 3endo, 5exo, 6exo-テトラカルボン酸 2 無水物 1 1.3 g (収率 48%) を得た。

#### 実施例 8

メタノール 15 8.0 g の代わりにアリルアルコール 1 7.4 g とベンゼン 1 20 g を用いた以外は実施例 1 と同様にして、ビスクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2endo, 3endo, 5exo, 6exo-テトラカルボン酸 2 無水物 1 3.0 g (収率 55%) を得た。

#### 実施例 9

メタノール 15 8.0 g の代わりにシクロヘキサノール 3 0.0 g とベンゼン 1 20 g を用いた以外は実施例 1 と同様にして、ビスクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2endo, 3endo, 5exo, 6exo-テトラカルボン酸 2 無水物 1 6.1 g (収率 68%) を得た。

#### 実施例 10

メタノール 15 8.0 g の代わりにフェノール 2 8.3 g とベンゼン 1 20 g を用いた以外は実施例 1 と同様にして、ビスクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2endo, 3endo, 5exo, 6exo-テトラカルボン酸 2 無水物 9.9 g (収率 42%) を得た。

前記実施例1～4のテトラカルボン酸2無水物類をアセトニトリルより再結晶させて得られた本発明のビスクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸2無水物類の分析結果を表-1および表-2に示す。

表 - 1

分析項目	実施例 1		実施例 2	
	分析データ	理論値	分析データ	理論値
IRスペクトル	$\text{>C=O}$ 1770 $\text{cm}^{-1}$ 1840 $\text{cm}^{-1}$		$\text{>C=O}$ 1770 $\text{cm}^{-1}$ 1840 $\text{cm}^{-1}$	
$^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルのケミカル シフト(ppm)	1723, 1702, 501, 482, 448, 298		1714, 473, 457, 307	
分子量(ミリマス法)	236.180 $\pm$ 0.002	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6$ 236.181	236.180 $\pm$ 0.002	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6$ 236.181
中和当量(g/eq.)	58.5	59.0	58.3	59.0
融点(毛管法)	184 $^{\circ}\text{C}$		196 $^{\circ}\text{C}$	
元素分析	C: 55.80 H: 3.48 O: 40.72	C: 55.94 H: 3.41 O: 40.65	C: 55.75 H: 3.52 O: 40.73	C: 55.94 H: 3.41 O: 40.73

表 - 2

分析項目	実施例 3		実施例 4	
	分析データ	理論値	分析データ	理論値
IRスペクトル	$\text{>C=O}$ 1770 $\text{cm}^{-1}$ 1840 $\text{cm}^{-1}$		$\text{>C=O}$ 1770 $\text{cm}^{-1}$ 1840 $\text{cm}^{-1}$	
$^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの ケミカルシフト (ppm)	1745, 1742, 1737, 1731, 552, 549, 521, 503, 484, 465, 341, 202		1723, 1712, 543, 530, 488, 471, 376, 209	
分子量(ミリマス法)	250.210 $\pm$ 0.002	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6$ 250.207	250.210 $\pm$ 0.002	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6$ 250.207
中和当量(g/eq.)	62.0	62.5	62.0	62.5
融点(毛管法)	174 $^{\circ}\text{C}$		189 $^{\circ}\text{C}$	
元素分析	C: 57.26 H: 4.06 O: 38.64	C: 57.60 H: 4.03 O: 38.37	C: 57.30 H: 4.10 O: 38.60	C: 57.60 H: 4.03 O: 38.37



## 応用例1 (ポリイミドへの応用例)

4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (DDE) 60.1g (0.300モル) をクレゾール 634g に溶解し、次いでこの溶液中に、温度を20~30℃に保持しながら、実施例2で得られたピシクロ [2.2.1] ヘプタン-2exo, 3exo, 5exo, 6exo-テトラカルボン酸2無水物 70.9g (0.300モル) を少量ずつ攪拌しながら1時間に亘って添加し、添加終了後は温度を30~40℃に保持して10時間反応を続行し、反応を完結させ、ポリアミド酸のクレゾール溶液を得た。

次いでこの溶液にキシレン 75g を加え、約3時間を要して200℃まで昇温させ、その後も同温度に4時間保持した。この間に溜出する水およびキシレンの総量 85g を捕集した。しかるのちこの反応液を室温に冷却せしめて782g のポリイミド溶液を得た。

次いで、この樹脂溶液をガラス板上に流延し、120℃で30分、次いで200℃で1時間乾燥して膜厚 25 μm のフィルム状のポリイミドを得た。

-ジカルボン酸無水物 79.2g (0.300モル) を用いた以外は応用例1と同様にして対照用のフィルム状ポリイミドを得た。次いで同様にして機械的強度および耐熱性を評価したところ、いずれも劣っていた。測定結果を表-3に示す。

## 比較応用例2 (同上)

ピシクロ [2.2.1] ヘプタン-2exo, 3exo, 5exo, 6exo-テトラカルボン酸2無水物の代りにメチルピシクロオクテンテトラカルボン酸2無水物 78.7g (0.300モル) を用いた以外は応用例1と同様にして対照用のフィルム状のポリイミドを得た。

次いで同様にして機械的強度および耐熱性を評価したところ、いずれも劣っていた。測定結果を表-3に示す。

## 比較応用例3 (同上)

ピシクロ [2.2.1] ヘプタン-2exo, 3exo, 5exo, 6exo-テトラカルボン酸2無水物の代りに芳香族系テトラカルボン酸無水物である無水ピロメリット酸 65.4g を用いる以外は応用例1と

このポリイミドフィルムの引張り強度および引張り伸び率を測定することにより機械的強度を、また熱重量分析 (TGA) による5%重量減少温度を測定することにより耐熱性を評価したところ、このポリイミドフィルムは機械的強度および耐熱性に優れるものであった。

尚、測定法を以下に、また測定結果を表-3にそれぞれ示す。

## ○引張り強度および引張り伸び率:

ASTM D-882-64T に準拠して測定した。

## ○5%重量減少温度:

セイコー電子工業株式会社熱重量分析装置

SSC 560 を用い、空气中、昇温速度 10℃/min, サンプル量 10mg の条件でサンプル重量が5%減少した時の温度を測定した。

## 比較応用例1 (同上)

ピシクロ [2.2.1] ヘプタン-2exo, 3exo, 5exo, 6exo-テトラカルボン酸2無水物の代りに5-(2,5-ジオキソテトラヒドロ-3-フランニル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2

同様にしてポリイミド溶液を得る事を試みたが、ポリアミド酸を加熱する段階で生成したポリイミドが溶剤より析出し、ポリイミド溶液を得る事ができなかった。

## 応用例2 (ポリアミド酸への応用例)

4,4'-ジアミノジフェニルメタン (DDM) 59.4g (0.300モル) をジメチルアセトアミド 634g に溶解し、温度を20~30℃に保持しながらこの溶液中に実施例2で得られたピシクロ [2.2.1] ヘプタン-2exo, 3exo, 5exo, 6exo-テトラカルボン酸2無水物 70.9g (0.300モル) を少量ずつ攪拌下に1時間に亘って添加し、添加終了後は温度を30~40℃に保持して6時間反応を続行して、ポリアミド酸のジメチルアセトアミド溶液を得た。

このポリアミド酸溶液をガラス板上に流延し、120℃で1時間、次いで230℃で1時間乾燥して膜厚 25 μm のポリイミドフィルムを得た。

このポリイミドフィルムの機械的強度および耐熱性を応用例1と同様に評価したところ、いずれ

にも優れていた。結果を表 - 3 に示す。

表 - 3

項 目	応用例1	比較応用例 1	比較応用例 2	応用例2
引 張 強 度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	18.5	10.5	13.0	16.0
引張り伸び率 (%)	66	15	25	40
5%重量減少温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	442	385	392	431

代理人 弁理士 高 橋 勝 利